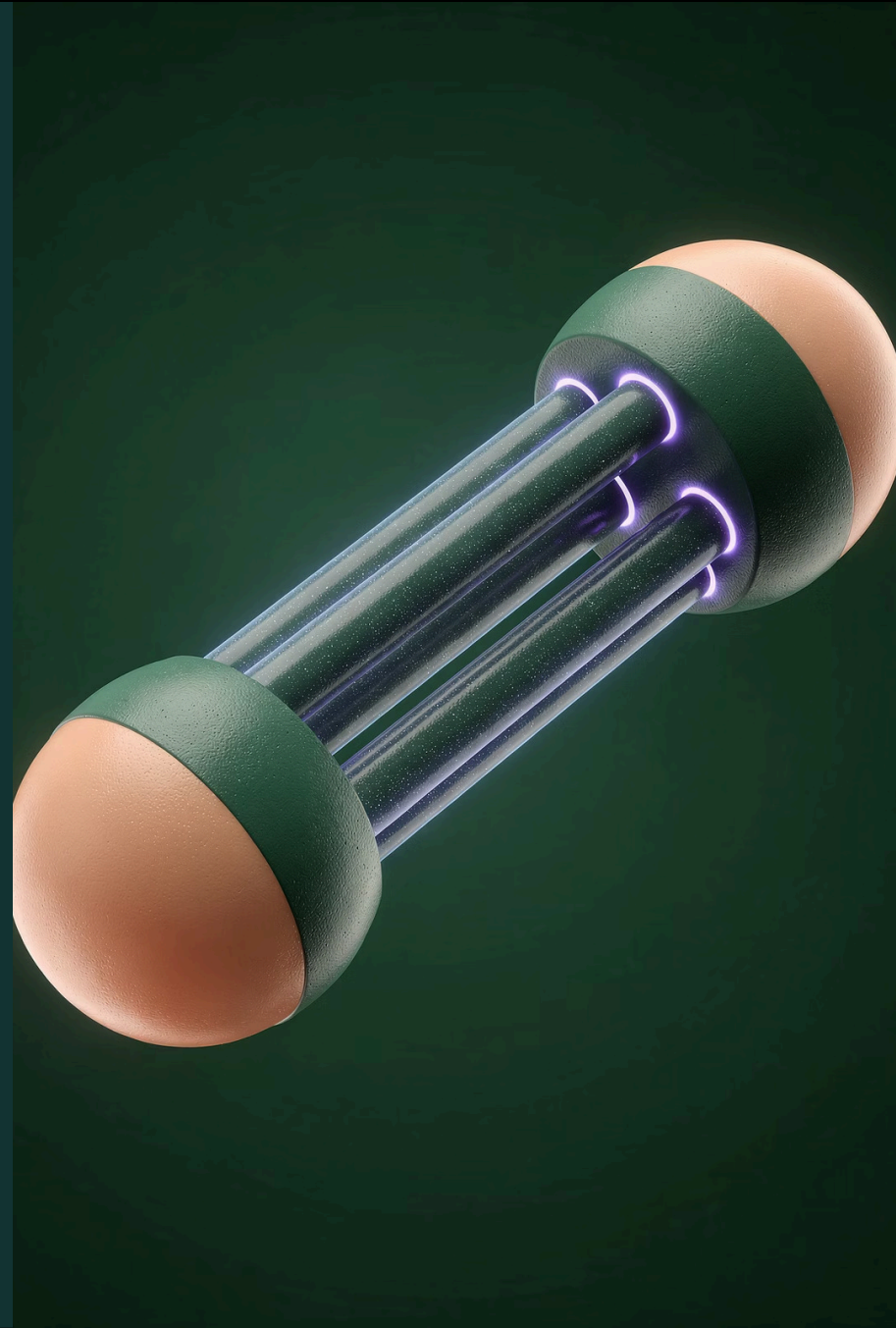
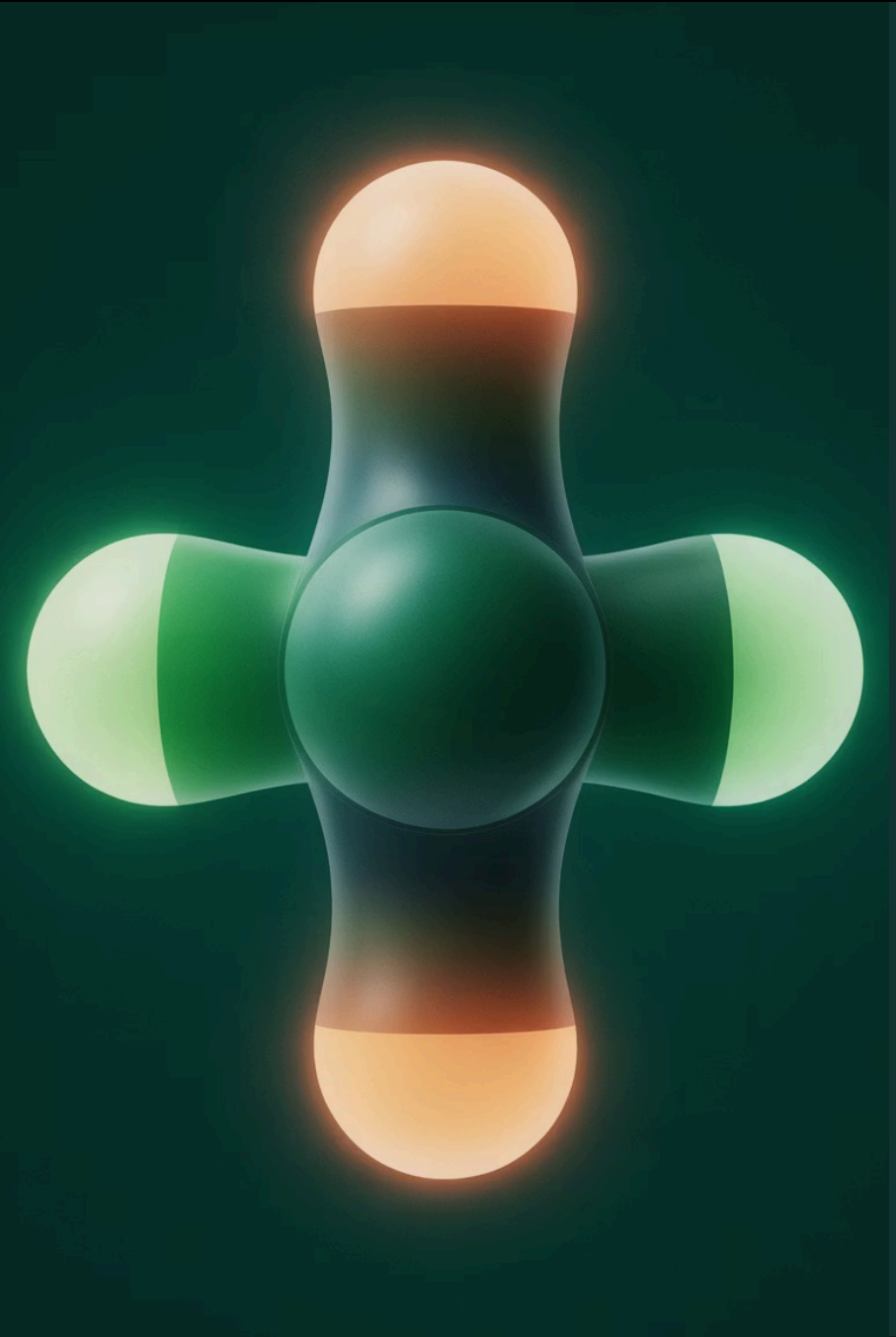
Alkinlerin Yarı İndirgenmesi: Lindlar Katalizörü ile Stereoseçici Sentez

Ders Sunumu

Teradigma





Alkinlerin Elektronik Yapısı

Lineer Geometri

Karbon atomları sp hibritleşmesiyle 180° bağ açısında lineer geometri oluşturur.

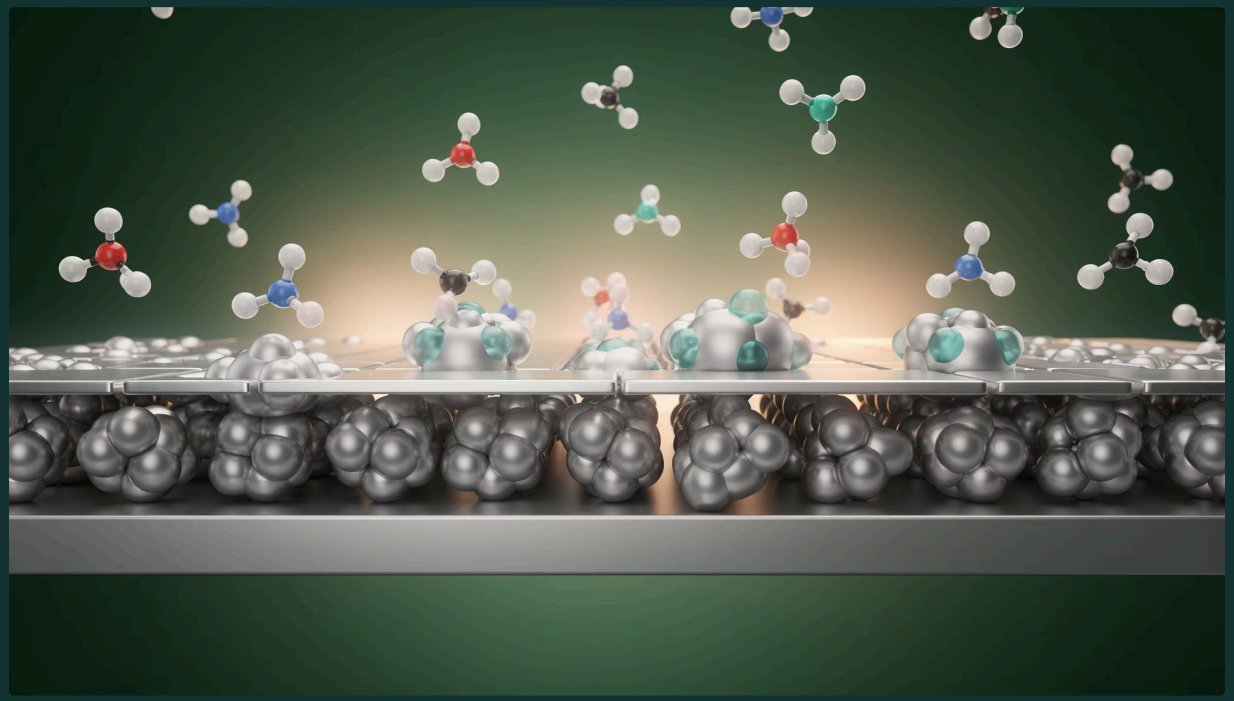
Üçlü Bağ Yapısı

Üçlü bağ: bir sigma (σ) + iki pi (π) bağından inşa edilmiş silindirik bir elektron yoğunluğu.

Yüksek Enerji Hammaddesi

Pi elektronları çekirdeklere gevşek tutulduğundan elektrofilik saldırılara açık tutulmuştur — bu durum alkini yüksek enerjili bir hammadde konumuna yerleştirir.

Tam Hidrojenasyonun Problemi



1 Doğrudan Alkana Dönüşüm

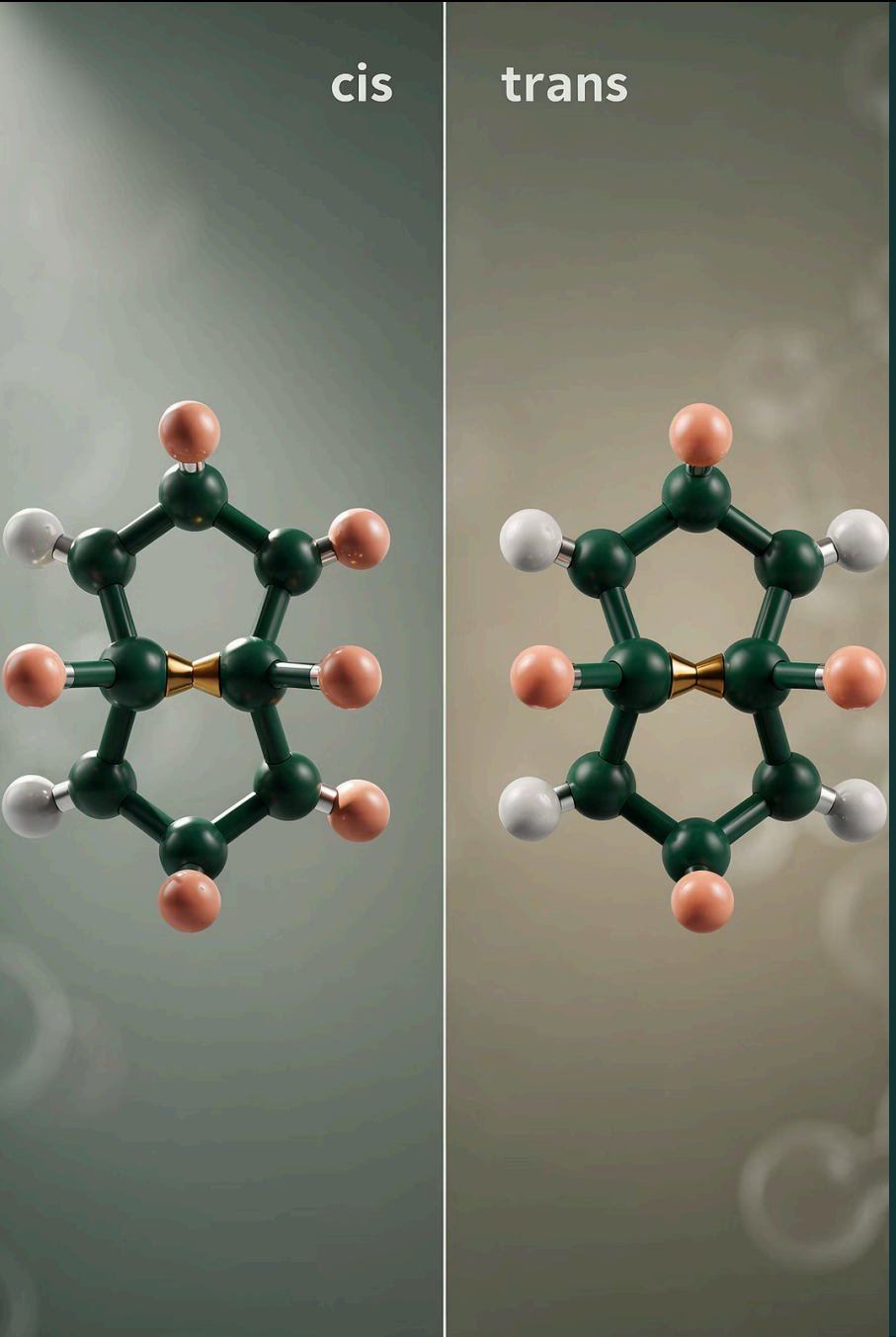
Saf Pd, Pt veya Ni katalizörleri eşliğinde alkin iki H_2 molekülü alarak doğrudan alkana dönüşür.

2 Kontrolsüz Ara Ürün

Ara ürün alken, kontrolsüz koşullarda katalizör yüzeyinde aktif kalır ve reaksiyona devam eder.

3 Kinetik Kontrol Zorunluluğu

Alken aşamasında durdurmak, özel bir kinetik kontrol mekanizması gerektirmektedir.



Stereokimyasal Yol Ayrımı: Cis ve Trans

Cis (Z) İzomeri

Ana gruplar çift bağın aynı tarafında; sterik itme nedeniyle termodinamik olarak daha yüksek enerjili.

Trans (E) İzomeri

Gruplar zıt taraflarda; sterik etkileşim minimum, termodinamik olarak daha kararlı.

Temel zorluk: termodinamik akış trans formuna yönelirken, biyolojik fonksiyonlar ve sentetik hedefler için daha enerjili cis formunun üretilmesi ve korunması gerekmektedir.

Lindlar Katalizörü: Bileşenler ve Görevler

$CaCO_3$

Geniş yüzey alanı sağlar; metalin elektronik özelliklerini de etkiler.

Paladyum (Pd)

H_2'yi adsorbe edip atomlarına ayrıştırarak reaksiyonu başlatır; saf halde aktivitesi çok yüksektir.

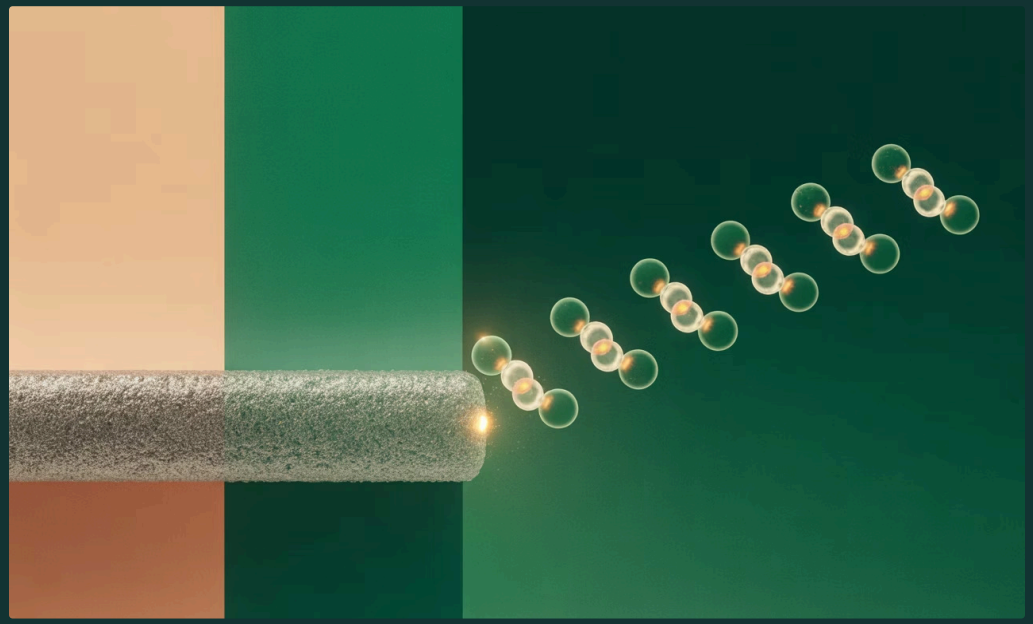
Kurşun Asetat $Pb(OAc)_2$

Pd yüzeyinin belirli bölgelerini işgal ederek sisteme "fren" görevi görür.

Kinolin

Yüzeye adsorbe olarak sterik engel oluşturur; seçiciliği artıran ince ayar elemanıdır.

Syn-Katılma Mekanizması



01

Adsorpsiyon

H_2 metal yüzeyine tutunur; alkin pi bağları üzerinden yüzeye yatay olarak yaklaşıp adsorbe olur.

02

Eş Zamanlı Katılma

İki hidrojen atomu alkinin yüzeye bakan tarafından eş zamanlı ya da ardışık olarak yapıya katılır.

03

Cis Ürün Oluşumu

Hidrojenler aynı taraftan geldiğinden, oluşan alkendeki hidrojenler zorunlu olarak aynı yöne (cis) bakar.

Kurşunun Geometrik Etkisi (Ensemble Effect)

Pd Atomlarının İzolasyonu

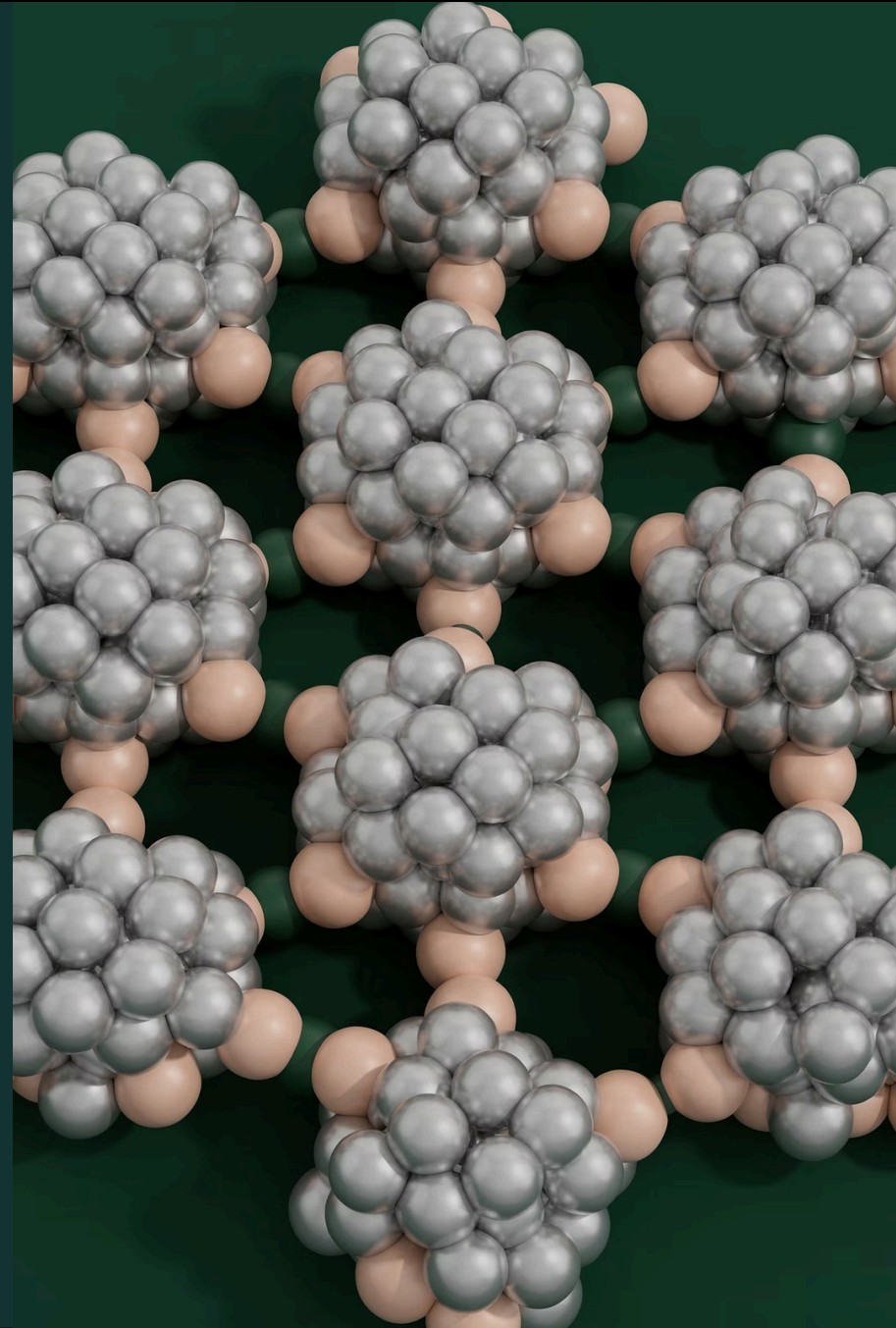
Kurşun atomları, paladyum atomlarını birbirinden izole eder; büyük Pd kümelerinin oluşumunu engeller.

Fiziksel Engelleme

Tam hidrojenasyon için geniş Pd yüzeyleri gerekir; kurşun bu geniş bölgeleri bloke ederek alkana geçişi fiziksel olarak engeller.

DFT Kanıtı

DFT hesaplamaları bu geometrik izolasyonun mekanizmayı yarı hidrojenasyon aşamasında tuttuğunu kanıtlamıştır.



Kurşunun Elektronik Etkisi ve Hidrür Engeli

Adsorpsiyon Enerjisinin Düşürülmesi

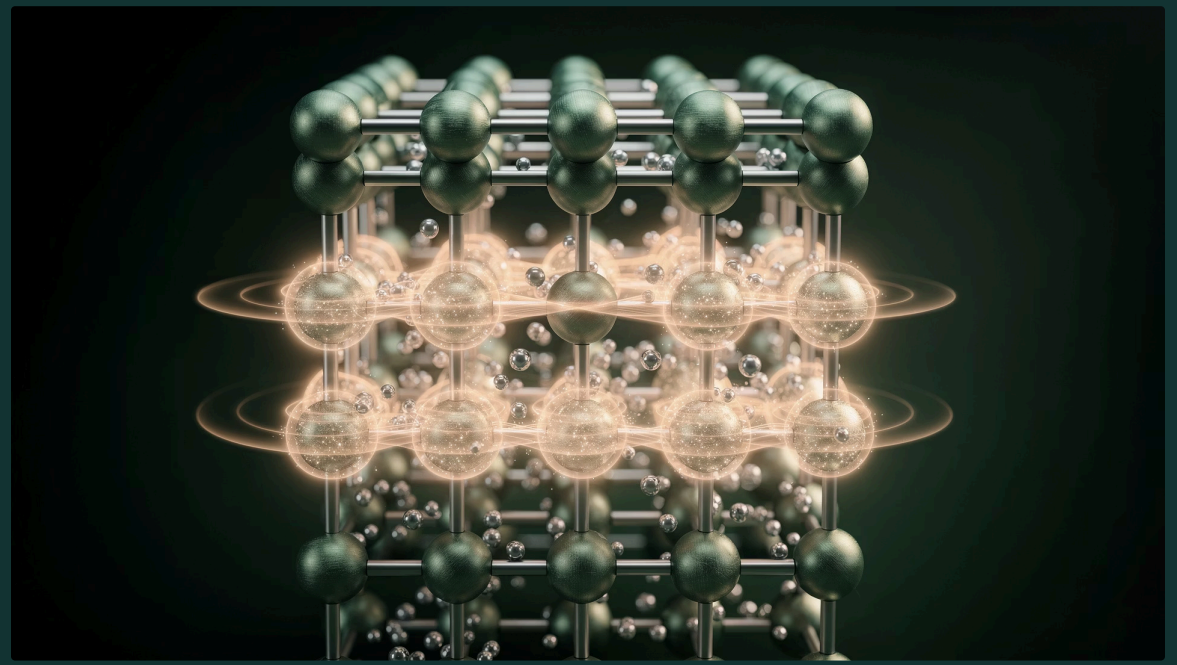
Kurşun, Pd'nin elektron yoğunluğunu değiştirerek oluşan alkenin yüzeye tutunma enerjisini (adsorpsiyon enerjisini) düşürür; alken yüzeyden hızla uzaklaşır.

Beta-PdH Fazı Tehlikesi

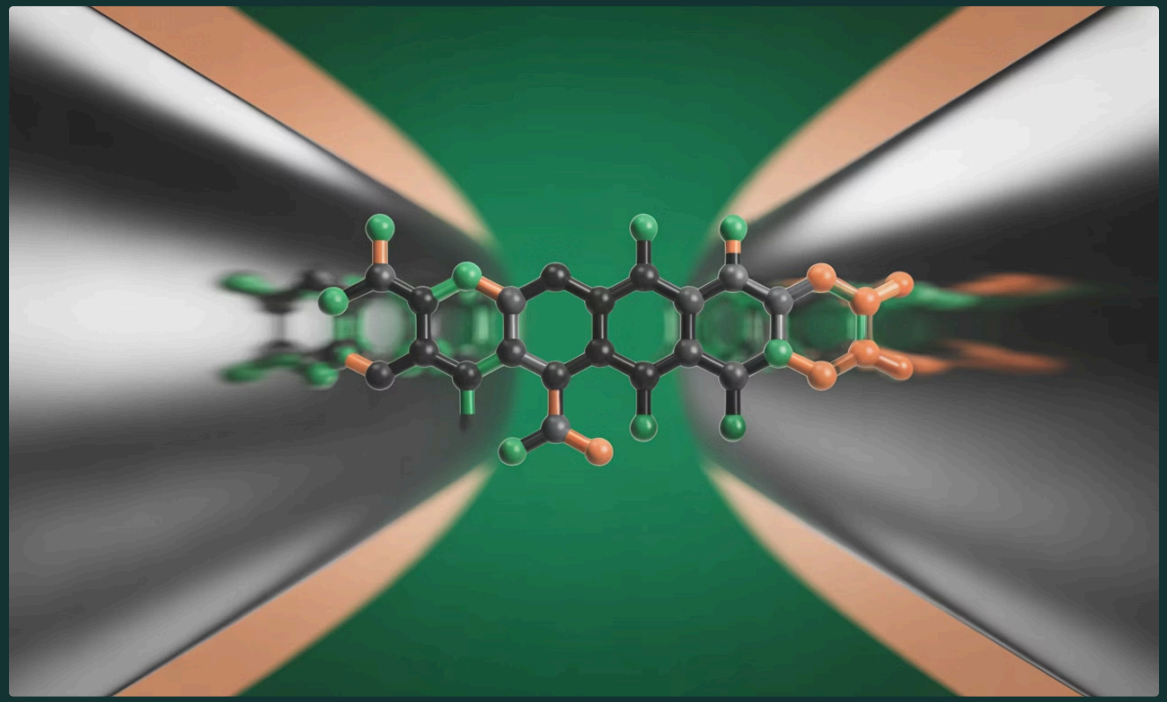
Saf Pd, hidrojen gazını emerek beta-PdH (Paladyum-Hidrür) fazı oluşturur; bu fazda yüzey altından (subsurface) gelen H atomları reaksiyonu hızlandırır ve seçiciliği bozar.

Kafes Yapısının Korunması

Kurşun, Pd kafes yapısını değiştirerek bu agresif hidrür fazının oluşmasını engeller.



Kinolinin Sterik Rolü



Sterik Kalabalık

Kinolin molekülleri aktif bölgelerin çevresini sarar; sterik bir kalabalık oluşturur.

Alkin Geçişi

Lineer (ince-uzun) alkin molekülü dar aralıklara girerek metale ulaşabilir.

Alken Uzaklaşması

Düzlemsel ve daha geniş olan alken molekülü bu kalabalıktan rahatsız olur, yüzeyde barınamaz ve ortamdan uzaklaşır — aşırı indirgeme böylece önlenir.

Kurşunsuz Alternatif: Ni Nanokatalizörler

Yüksek Seçicilik

SiO_2 üzerine desteklenmiş, azot katkılı karbon (N-doped Carbon) ile modifiye edilmiş Ni nanopartikülleri %90 üzeri cis-seçicilik sağlar.

Elektronik Modifikasyon

Azot atomları, Ni yüzeyinin elektronik yapısını modifiye ederek kurşuna benzer bir düzenleyici rol üstlenir.

Çevre Dostu Alternatif

Farmasötik sentezlerde toksik kurşun riskine karşı çevre dostu bir alternatif olarak sunulmuştur (ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022).

Elektrokimyasal Demir Katalizörü

Fe Kompleksleri

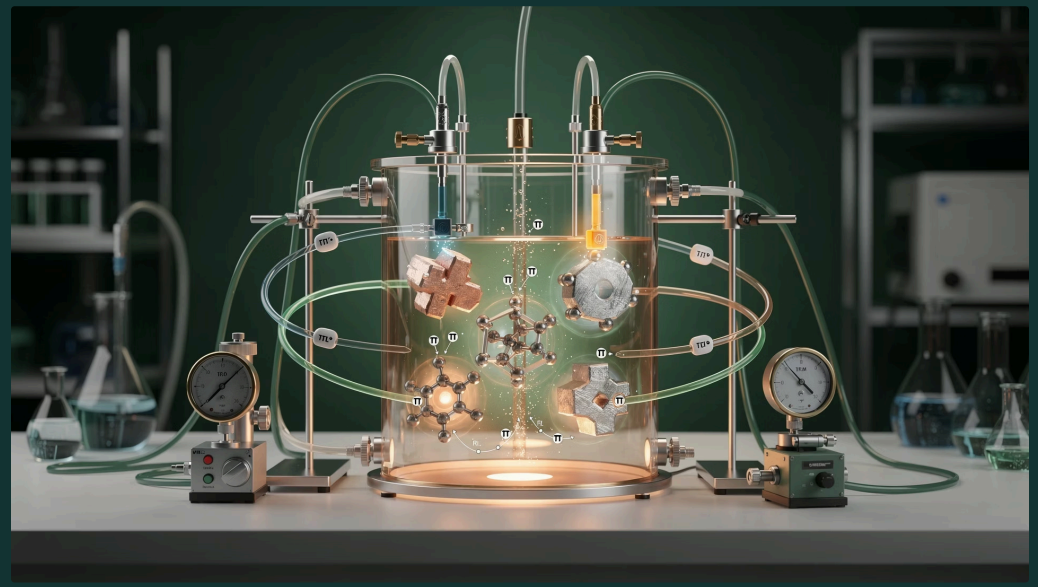
Özel tetraphos ligandlarıyla çevrelenmiş Fe kompleksleri, elektrokimyasal hücrede alkinleri seçici olarak cis-alkenlere indirger (ChemRxiv, 2024).

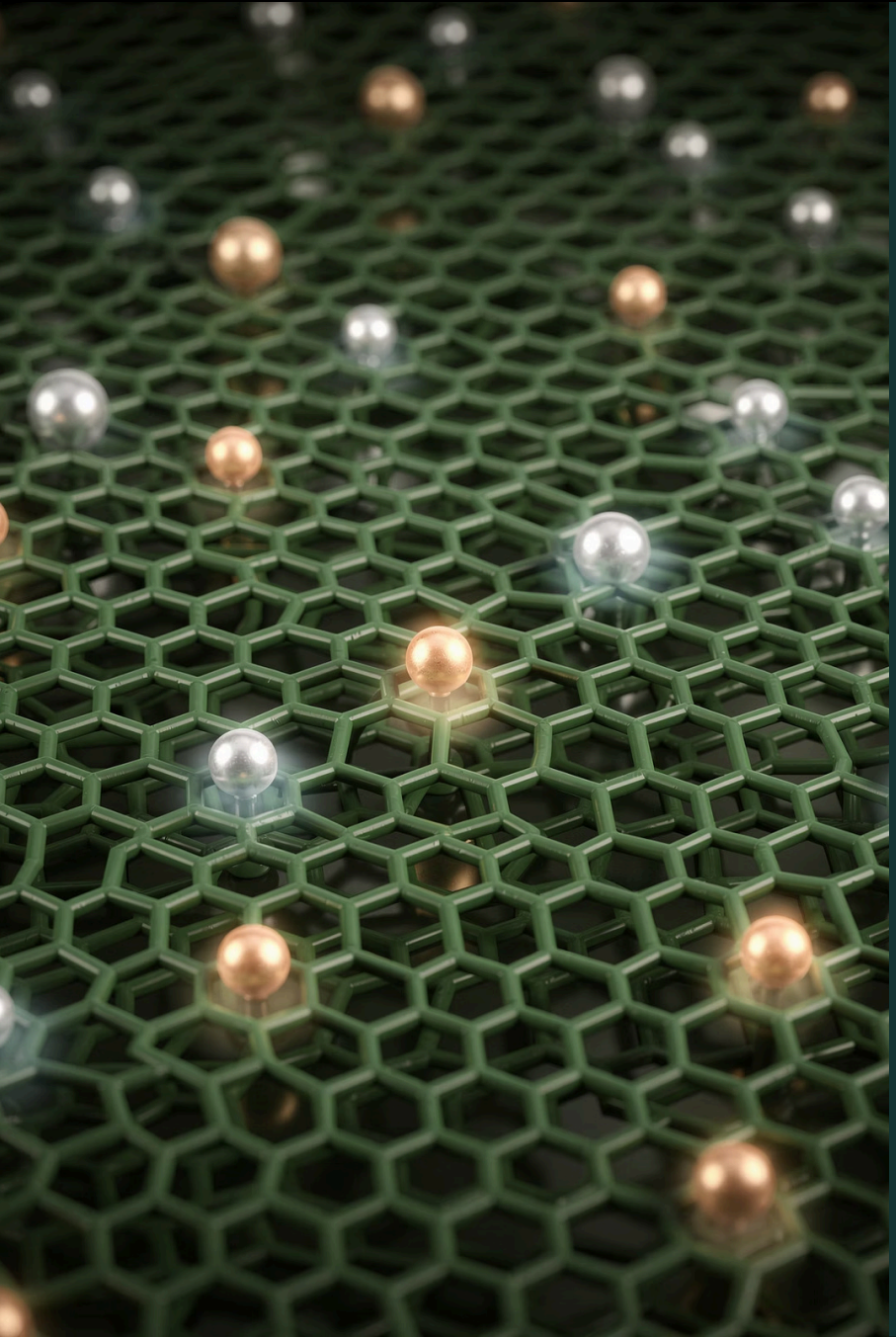
Kontrollü Proton Transferi

Dışarıdan H_2 gazı vermek yerine protonların (H^+) kontrollü transferi sağlanır.

Hassas Oksidasyon Kontrolü

Fe(II)/Fe(I) oksidasyon basamaklarının hassas kontrolü yan ürün oluşumunu engeller; demir doğada en bol ve en az toksik geçiş metallerinden biridir.





Tek Atom Katalizörleri (SAC): AgCu-C3N4

%99 Seçicilik

Karbon nitrür (C_3N_4) desteği üzerinde atomik düzeyde dağıtılmış Ag ve Cu atomları %99 seçicilik sağlar (Chemical Science, 2024).

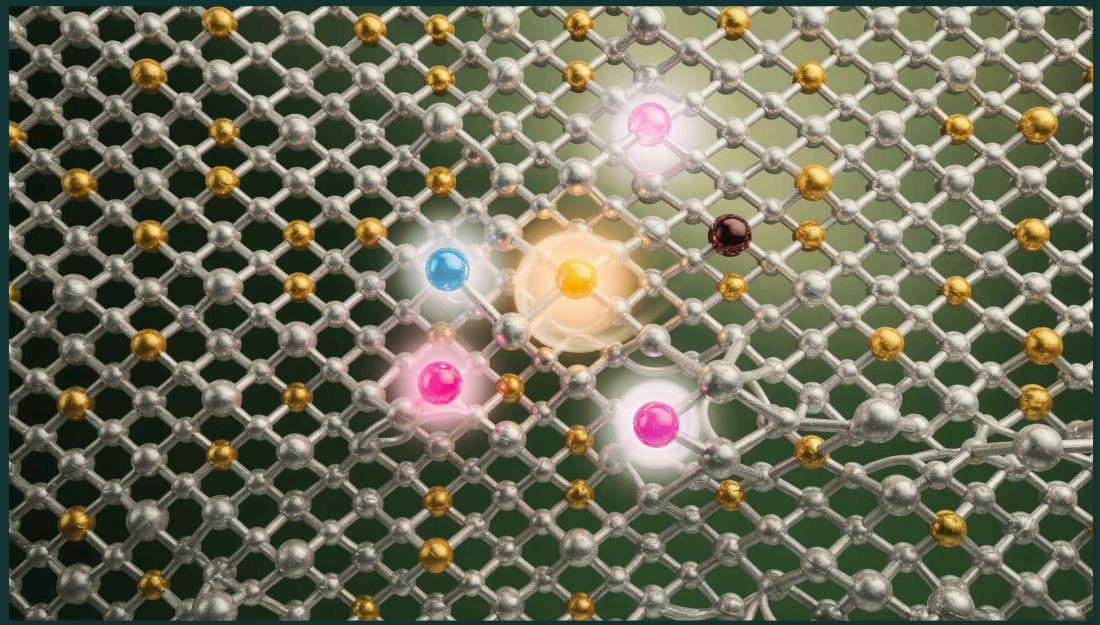
İşbirliği Düzeni

Ag atomları hidrojeni aktive eder; Cu atomları alkini adsorbe eder — iki atom arasında bir işbirliği düzeni kurulmuştur.

Kritik Mesafe

İki metal atomu arasındaki mesafe 0.65 nm'nin altına düşürüldüğünde optimum sonuç elde edilir; mesafe arttığında veya atomlar kümeleştiğinde seçicilik kaybolur.

Tek Atom Alaşımları (SAA): İzole Pd Bölgeleri



01

Atomik İzolasyon

Pd atomları Ag veya Au gibi inert metallerle alaşımlandırılarak birbirinden izole edilir.

02

Zayıf Bağlanma

Pd'nin etrafı inert atomlarla çevrildiğinde alkin yüzeye çok güçlü bağlanamaz; H da yüzeyde aşırı birikemez.

03

Kontrollü Ayrılma

Bu geometrik izolasyon, molekülün yalnızca gerekli miktarda H alıp tam doymadan yüzeyden ayrılmasını garanti eder.

PdIn-MOF Katalizörleri

MOF Yapısı

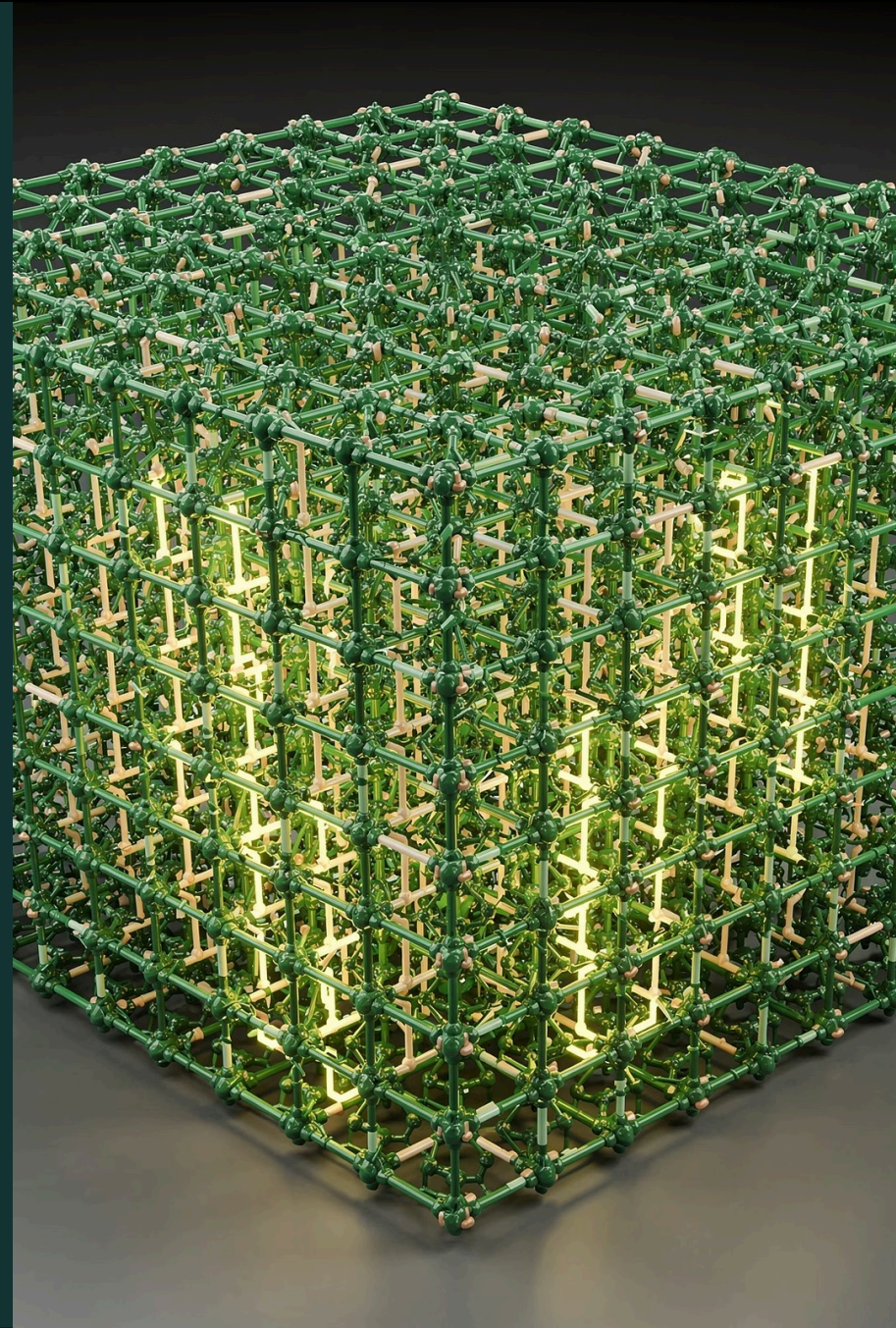
Metal-Organik Kafes (MOF): metallerin organik bağlayıcılarla oluşturduğu düzenli gözenekli kristal yapılardır; gözenekler adeta moleküler bir kalıp gibi reaksiyonu yönlendirir.

İndiyumun Elektronik Etkisi

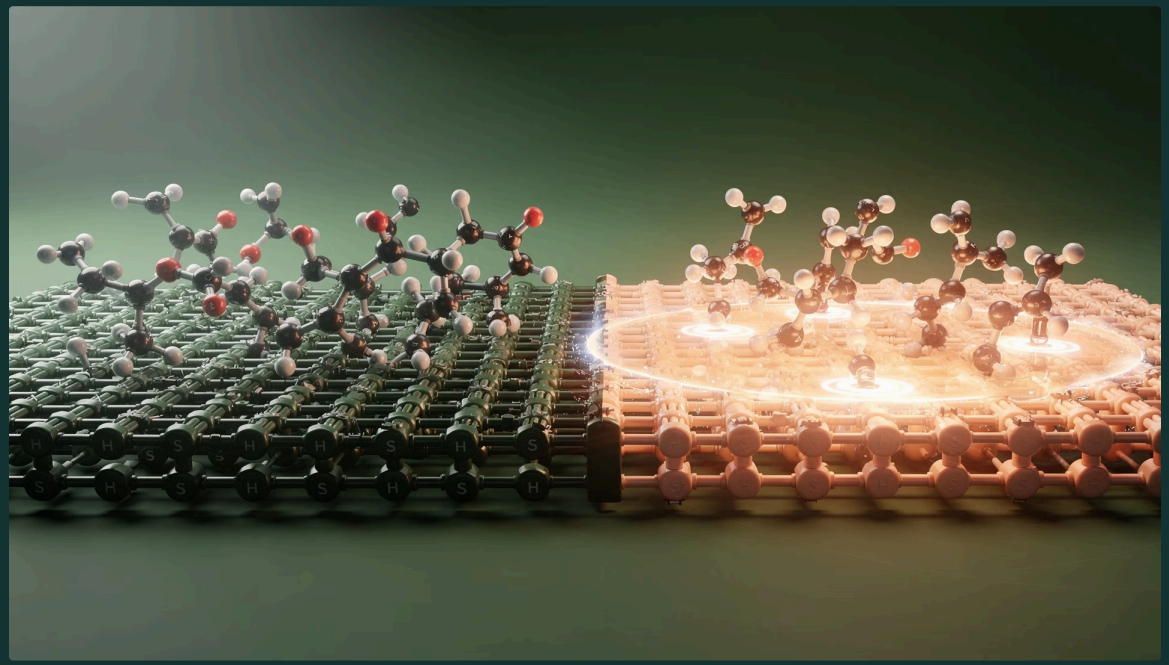
In, Pd'nin elektronik yapısını değiştirerek adsorpsiyon enerjisini düşürür; aşırı indirgeme engellenir.

Difüzyon Kontrolü

MOF'tan gelen gözenekli karbon desteği difüzyonu kontrol eder; fenilasetilenin stirene dönüşümünde %96 seçicilik elde edilmiştir (ACS Catalysis, 2024).



Tiol Anahtarları ile Seçicilik Kontrolü



Tiol Anahtarı (JACS, 2022)

Ortama eser miktarda tiol (organik kükürt) eklenmesi, trans-alken üreten Ru katalizörünü aniden cis-alken üretmeye yönlendirir.

Geçici Kilitleme

Tioller, izomerizasyondan sorumlu aktif bölgeleri geçici olarak kilitleyerek molekülü cis formunda tutar.

Modüler Görev Ayrımı

Bu bulgu, katalizör yüzeyindeki bölgelerin (hidrojenleme vs. izomerizasyon) birbirinden farklı ve dışarıdan müdahaleyle modüle edilebilir görevlere sahip kılındığını ortaya koymaktadır.

Katalizör Sistemlerinin Karşılaştırması

Katalizör	Aktif Metal	Modifikatör/Destek	Seçicilik	Öne Çıkan Özellik
Klasik Lindlar	Pd	$Pb(OAc)_2$, Kinolin, $CaCO_3$	Yüksek	Endüstriyel standart
Ni-Nanopartikül	Ni	N-katkılı Karbon / SiO_2	>%90	Toksik değil, ucuz
AgCu-SAC	Ag-Cu	C_3N_4	%99	Atomik verimlilik
PdIn-MOF	Pd-In	N-katkılı Karbon	%96	Gözenek kontrolü
Fe-Kompleks	Fe	Tetraphos ligandı	Seçici	Sürdürülebilir

Cis Geometrisinin Biyolojik Zorunluluğu: Hücre Zarı

Geometri ve Zar Özellikleri

Hücre zarı fosfolipitlerindeki yağ asidi zincirlerinin geometrisi zarın fiziksel özelliklerini doğrudan belirler.

Oleik Asit — Cis Form

Cis konfigürasyonundaki oleik asit, çift bağ noktasında bir bükülme (kink) oluşturarak moleküllerin sıkı istiflenmesini engeller; zar düşük sıcaklıklarda bile akışkan kalır (erime noktası -13°C).

Elaidik Asit — Trans Form

Trans formundaki elaidik asit ise düzlemsel yapısıyla "fermuar gibi" kenetlenir ve oda sıcaklığında katılaşır (erime noktası -45°C); bu yapıda hücre zarı esnekliğini yitirir.

Termodinamiğe Rağmen Cis: Bir Tefekkür Noktası

Termodinamik yasalara göre sistem her zaman en kararlı, en düşük enerjili hale akış gösterir. Ancak canlılık tam tersini gerçekleştirir:

Yüksek Enerjili Formun Korunması

Daha yüksek enerjili ve daha az kararlı cis formu, özel mekanizmalar aracılığıyla inşa edilmekte ve korunmaktadır.

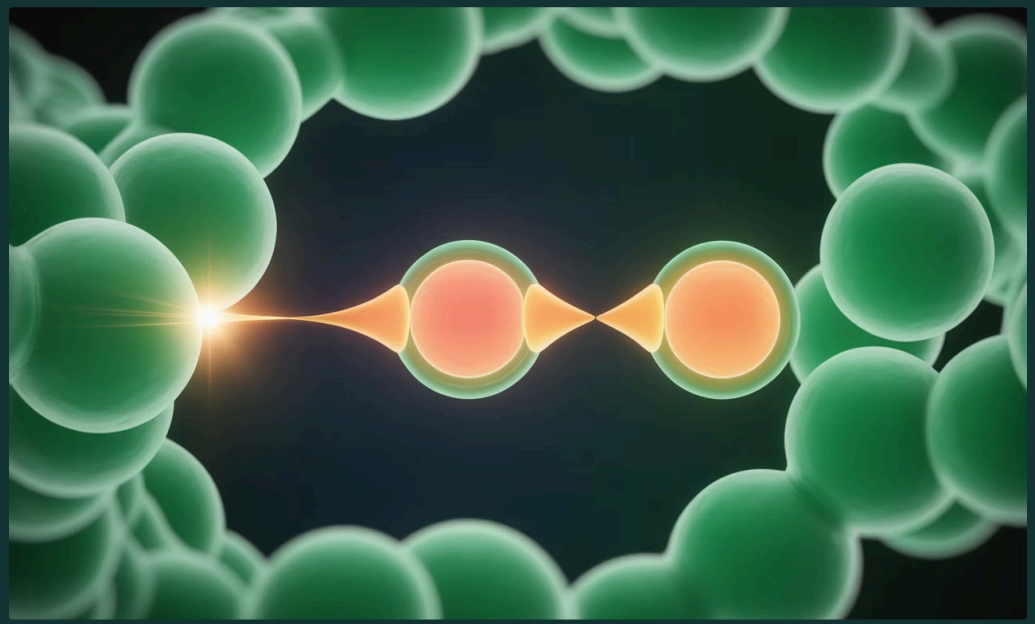
Maddenin Sınırı

Cansız atomların kendi termodinamik kararlılıklarını bozup canlılığın devamı için zorunlu olan bu "rahatsız" (bükülmüş) formu almaları, maddenin kendi iç güdüsüyle açıklanamaz.

Üst Bir İlim ve İrade

Bu durum, atomların özelliklerinin hizmet edecekleri biyolojik gayeye uygun olarak, üst bir İlim ve İrade tarafından tanzim edildiğine işaret eder.

Görme Olayındaki Cis-Trans Anahtarı: 11-cis-Retinal



01

Gergin Başlangıç Hali

Retina'daki rodopsin proteini içinde 11-cis-retinal molekülü kurulmuş bir yay gibi gergin ve kararsız biçimde tutturulmuştur.

02

Foton Tetiklemesi

Bir foton çarptığında pikosaniye (saniyenin trilyonda biri) mertebesinde cis → all-trans dönüşümü gerçekleşir; bu geometrik değişim opsin proteinine iletilerek sinir sinyaline dönüştürülür.

03

RPE65 ile Yenileme

Molekül trans formunda sabit kalsaydı foton enerjisi tetikleme için yetmeyecek ve görme gerçekleşmeyecekti; RPE65 gibi enzimler cis formunu hatasız biçimde yeniden üretir.

Lindlar Katalizörü ve Görme: Paralel Hassas Ayar

> Lindlar katalizörünün laboratuvarda yapmaya çalıştığı cis-seçiciliği, gözümüzde her an milyarlarca kez gerçekleştirilmektedir.

Laboratuvarda

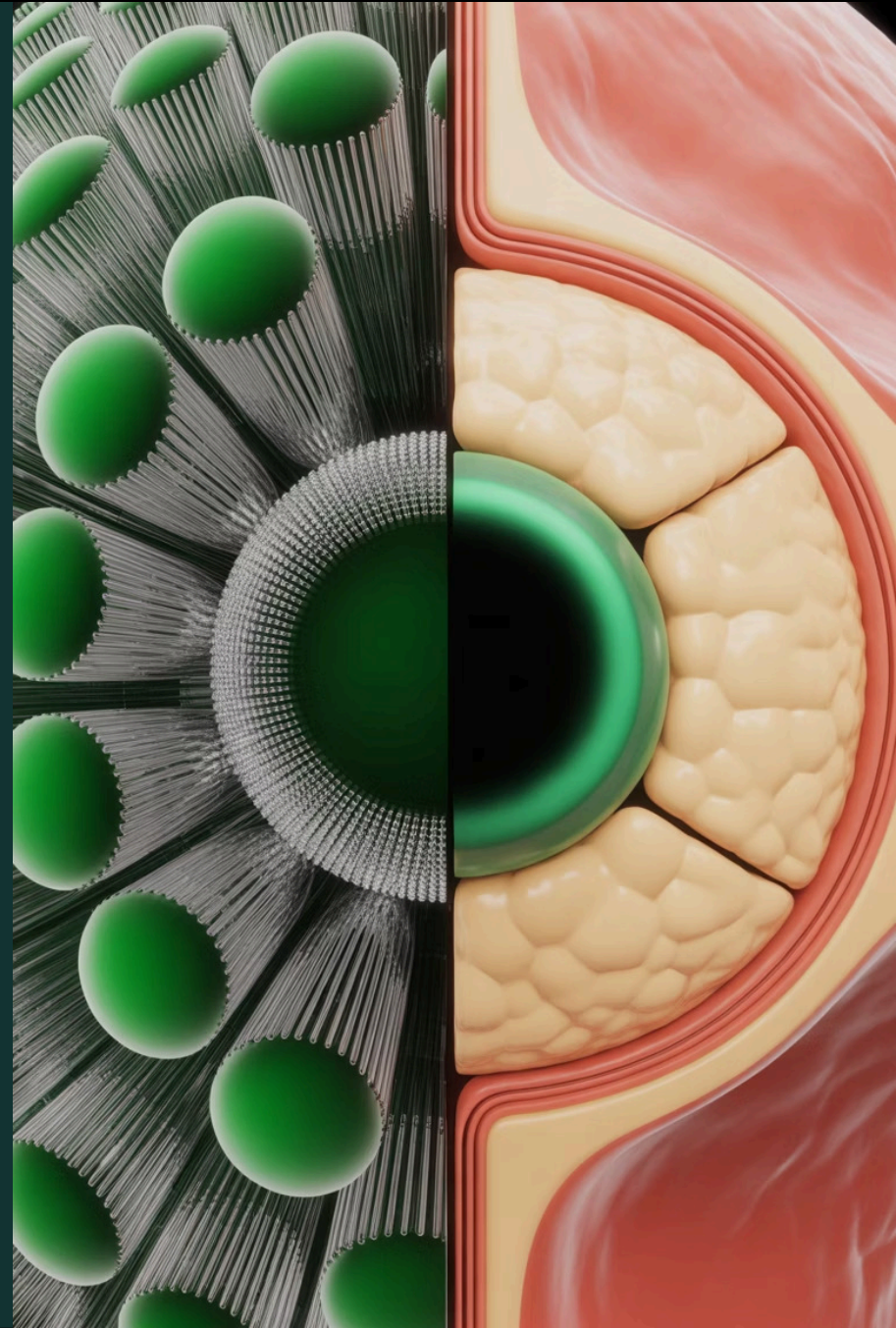
Pb ve kinolin ile denetim altına alınmış Pd yüzeyi cis ürünü sağlar.

Gözde

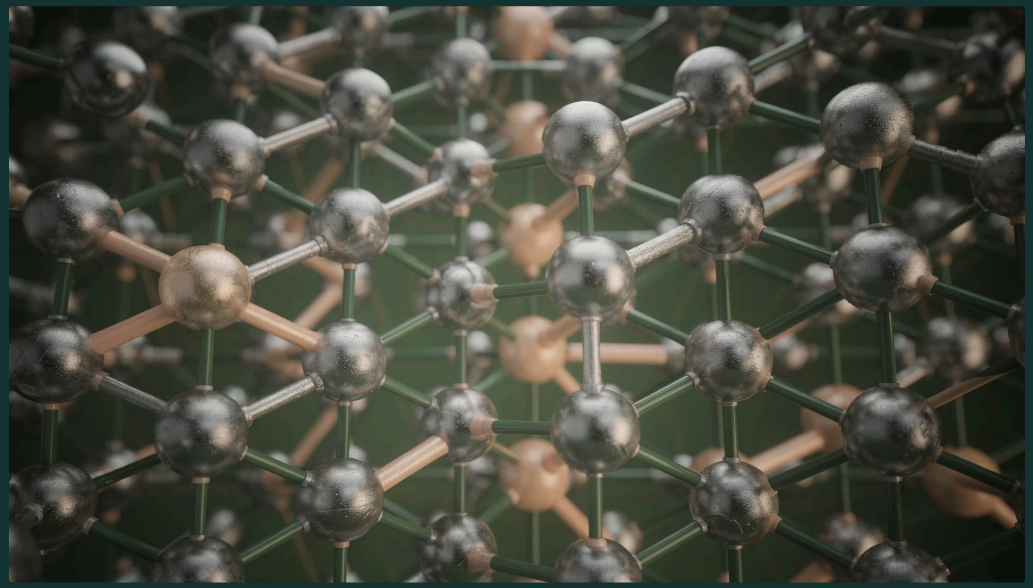
RPE65 enzimi, her foton sonrası bozulan 11-cis-retinali yeniden üretir.

Ortak Paydaları

Her iki sistemde de belirli bir gaye için kodlanmış özel bir mekanizma devrededir; sonuç tesadüfle değil, hassas bir tasarımla inşa edilmiştir.



"Tercih Eden Katalizör" Yanılgısı Üzerine



⚠ Literatürde sıkça kullanılan "katalizör cis ürününü tercih eder", "molekül kararlı hali seçer" gibi ifadeler ontolojik bir hata içerir.

→ Cansız Maddenin Sınırı

Cansız madde irade, bilinç veya seçim yetisine sahip değildir.

→ Seçim Değil, Sevk Edilme

Gözlemlenen, bir seçim değil; belirli kanunlar çerçevesinde gerçekleşen bir **sevk edilme** durumudur.

→ Parametrelerin Kurulumu

Pd d-orbitallerinin enerji seviyeleri, Pb atom yarıçapı, kinolinin geometrisi ve H bağ enerjileri gibi parametreler cis ürünü verecek şekilde kurulmuştur; bu parametreleri bu sonucu üretecek biçimde bir araya getiren, maddenin kendisi olamaz.

"Zehirleme" Tabiri Üzerine Bir Analiz

Kontrolsüz Güç

Saf Pd çok yüksek aktiviteye sahiptir; bu güç kontrolsüzdür ve ürünü alkana dönüştürür.

Sınırlandırılmış Aktivite

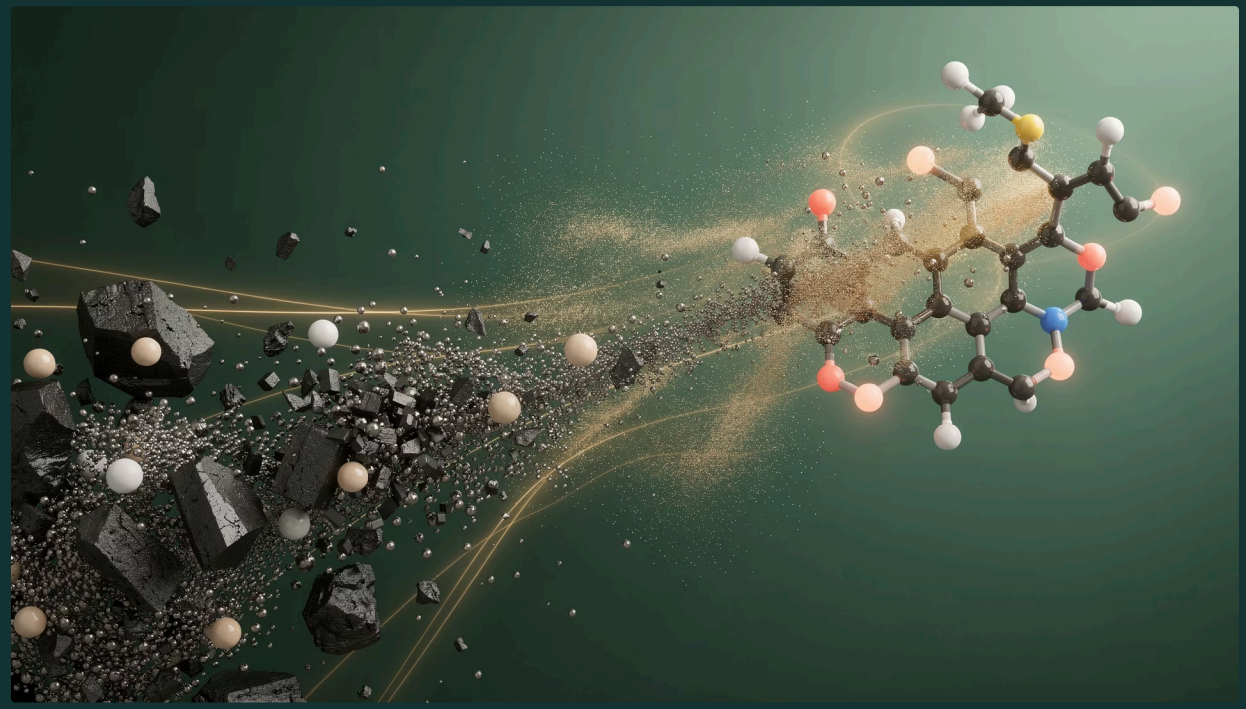
Kurşun ile aktivitesi kısıtlanan (zehirlenen) Pd, bu sayede ölçülü ve faydalı bir iş yapabilir hale getirilmiştir.

Kinetik Kontrol

Sınırsız aktivite değil; hadde getirilmiş, sınırlandırılmış ve kontrol edilmiş aktivite (kinetik kontrol) arzu edilen mükemmel sonucu (cis-alken) doğurur.

> Bu, mutlak gücün hikmetli bir sınırlama ile sanatlı bir esere dönüştürülmesinin kimyasal modelidir.

Hammadde ile Sanat Arasındaki Uçurum



> Görmez karbon atomları, duymaz H_2 gazı ve şuursuz Pd metali, bir araya gelerek görme için gerekli o milimetrik 11-cis açısını nasıl "bilir" ve üretir?

Bu özellik atomların zatında saklı değildir; belirli bir plana ve ilme göre dizilmeyle inşa edilmiştir. Tepkimenin seçiciliği, hareketi sınırlayan ve yönlendiren bir Sanatkârın planından kaynaklanır.

Sıradan Hammaddeler

Hammaddeler: sıradan bir alkin (C ve H), H_2 gazı, metal tozu — bunların hiçbiri tek başına görme, esneklik veya iletişim kapasitesine sahip değildir.

Özel Tezgahta Dönüşüm

Özel bir tezgahta (Lindlar katalizörü) işlendiğinde ortaya canlılığın karmaşık fonksiyonlarına hizmet eden cis-alken çıkar.

Ag-Cu Mesafesinin Ontolojik Boyutu

Optimum Mesafe

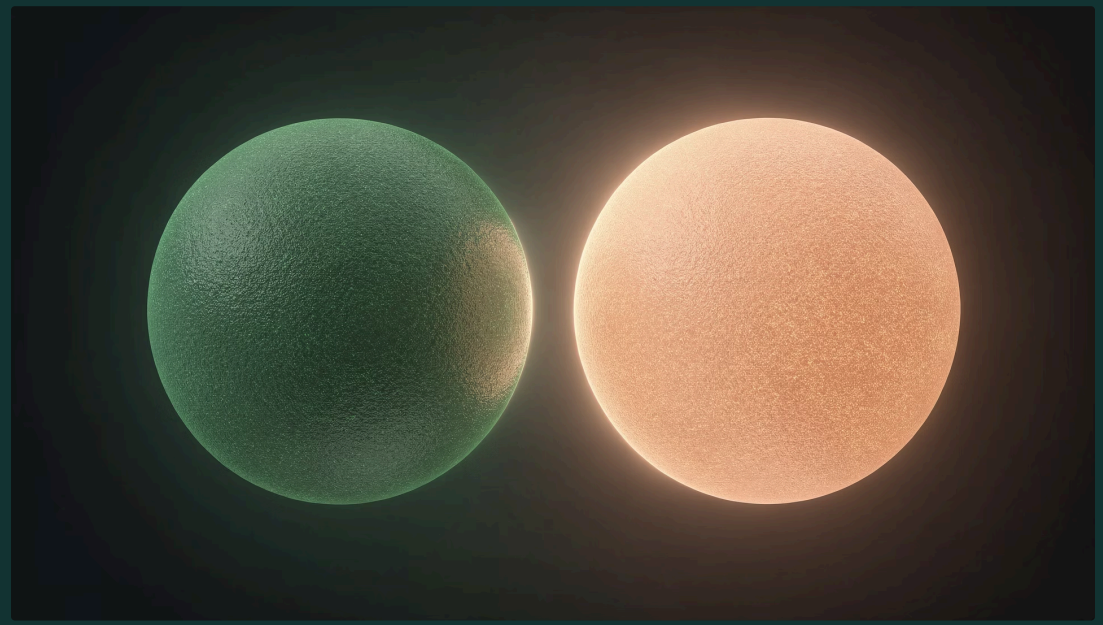
AgCu-SAC sisteminde iki metal atomu arasındaki mesafenin 0.65 nm'nin altında tutulması optimum seçiciliği sağlar.

Seçicilik Kaybı

Mesafe bu değerin üzerine çıktığında veya atomlar kümeleştiğinde seçicilik tamamen kaybolur.

Hassas Ayar Zorunluluğu

Nanometre altı bir mesafenin bu denli kritik sonuçlar doğurması, atomik dizilimin tesadüfe bırakılamayacak kadar hassas bir ayar gerektirdiğini açıkça ortaya koyar.



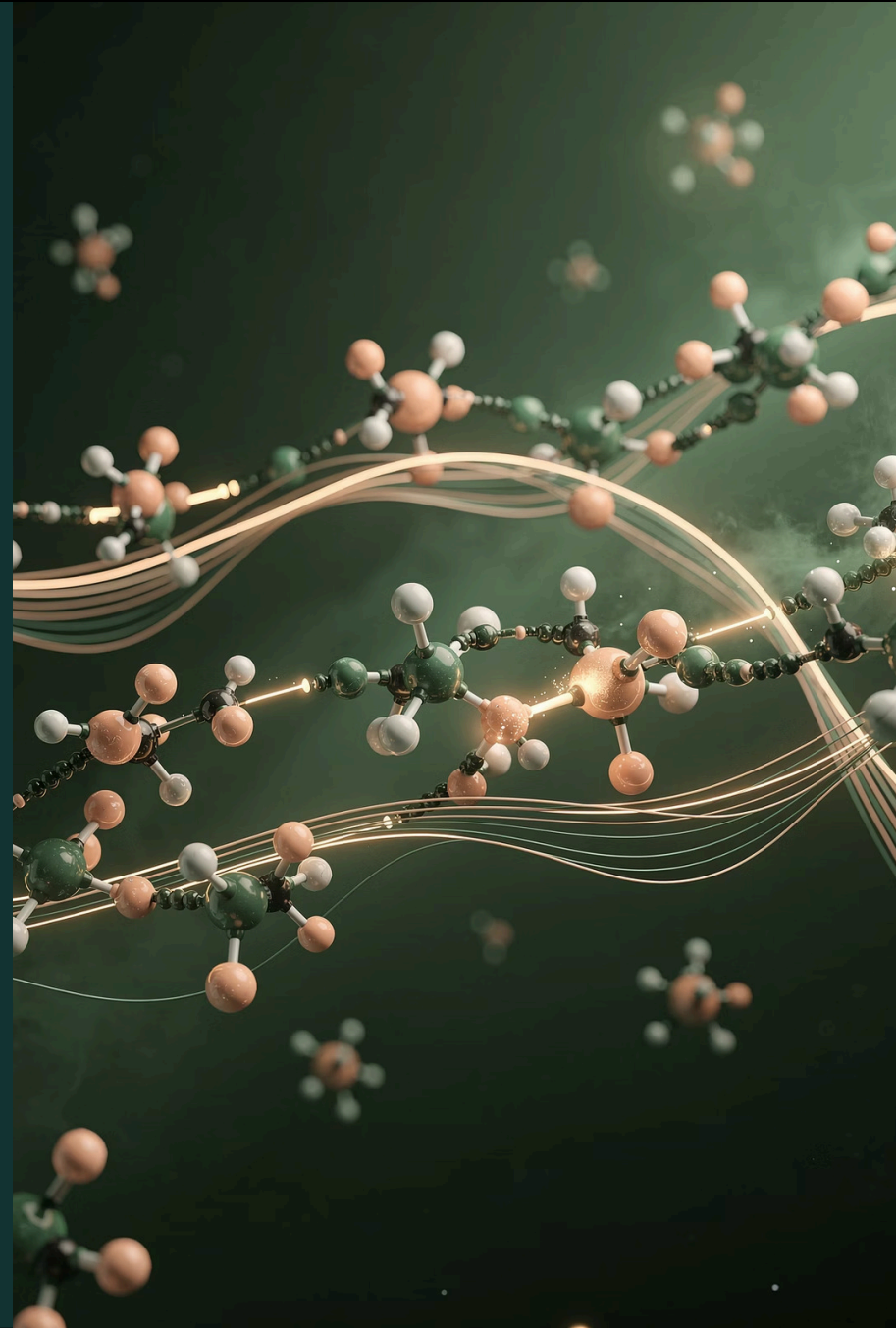
Sentez: Maddenin Nizamı ve Gayesi

Üç Bileşenin İşbirliği

Lindlar katalizörünün üç bileşeni (Pd, Pb, kinolin) tek başlarına sahip olmadıkları "durdurma ve şekil verme" yeteneğini birlikte sergiler; bu işbirliği tesadüfle açıklanamaz.

Termodinamiğe Aykırı Cis Formu

Termodinamiğe aykırı biçimde korunan cis formu, hücre canlılığı ve görme gibi hayati fonksiyonların zorunlu altyapısını oluşturmaktadır.

Sonsuz İlim ve İrade Sahibi Müessir

Şuursuz atomların kodlanmış kanunlara itaat ederek bu mükemmel düzeni sergilemesi; faili (Yaratıcıyı) devreden çıkarıp işi maddenin kendisine veya kanunların kendisine atfetmek yerine, sonsuz İlim ve İrade sahibi bir Müessiri tanımayı gerektiren bir delil olarak karşımıza çıkar.